

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-079244

(43)Date of publication of application : 24.03.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 4/62
H01M 10/40

(21)Application number : 08-234090

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 04.09.1996

(72)Inventor : TAKANISHI KEIJIRO
MATSUDA YOSHIO

(54) ELECTRODE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECOND BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent paste from gelling by adding neutralized salt of organic acid and/ or inorganic acid to paste containing active materials and binder.

SOLUTION: When LiNiO_2 is used as an active material and polyvinylidene fluoride is used as binder, paste can easily gel. Paste can be prevented from gelling and good paste can be provided by adding inorganic acid or organic acid when active materials, binder and conductive materials are mixed in solvent. Organic acid having a functional group having strong electron attracting performance, and having relative high acidity is preferable since salt formed by neutralization does not deteriorate performance of the active material. Specifically, trifluoromethane sulfuric acid as strong acid of pH3 or less can be mentioned. Inorganic acid having relative high acidity is preferable for the same reason as the organic acid, and specifically phosphoric acid as strong acid of pH3 or less is selected.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-79244

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月24日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	B C
4/58			4/58	
4/62			4/62	Z
10/40			10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-234090

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月4日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 高西 慶次郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 松田 良夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

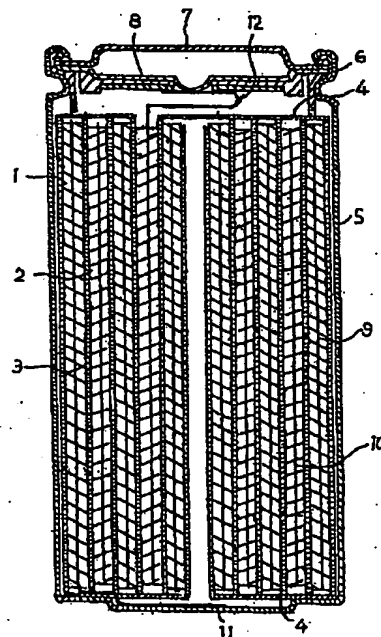
(54) 【発明の名称】 電極およびそれを用いた非水電解液系二次電池

(57) 【要約】

【課題】ゲル化を防止し、安定な電極ペーストを用いた電極およびそれを用いた二次電池を提供する。

【解決手段】(1) 少なくとも電極活物質、結着剤を含み、かつ、有機酸および/または無機酸の中和塩を含むことを特徴とする電極。

(2) 上記(1) 記載の電極を用いた非水電解液系二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも電極活物質、結着剤を含み、かつ、有機酸および／または無機酸の中和塩を含むことを特徴とする電極。

【請求項2】該有機酸および／または無機酸が、該電極活物質に対して0.01モル%以上、2モル%以下であることを特徴とする請求項1記載の電極。

【請求項3】該有機酸および／または無機酸が、pH3以下であることを特徴とする請求項1または2記載の電極。

【請求項4】該有機酸が、トリフロロメタンスルホン酸、トリフロロメタンホスホン酸およびトリフロロ酢酸から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電極。

【請求項5】該無機酸が、リン酸、硫酸およびホウ酸の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電極。

【請求項6】該結着剤が、分子内にフッ素官能基を有する樹脂であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電極。

【請求項7】該電極活物質が、リチウム・遷移金属複合酸化物であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の電極。

【請求項8】該リチウム・遷移金属複合酸化物が、 Li_xCoO_y ($0 < x \leq 1.0$)、 Li_xNiO_y ($0 < x \leq 1.0$)、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_z$ ($0 < x \leq 1.0$, $0 < y \leq 1.0$)、および、これらに1種以上のアルカリ土類金属元素を添加した化合物、および $Li_xMn_yO_z$ ($0 < x \leq 1.0$) から選ばれることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の電極。

【請求項9】請求項1～8のいずれかに記載の電極を用いた非水電解液系二次電池。

【請求項10】該非水電解液が、アルカリ金属塩である電解質を含むことを特徴とする請求項9記載の非水電解液系二次電池。

【請求項11】該アルカリ金属塩がリチウム塩であることを特徴とする請求項10記載の非水電解液系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電極およびそれを用いた非水電解液系二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、金属リチウムまたはリチウムイオンを吸蔵、放出し得る合金もしくは炭素材料などを負極材料とし、リチウム・遷移金属複合酸化物を正極材料とする非水系電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

【0003】上記リチウム・遷移金属複合酸化物として $LiCoO_2$ を用いたリチウムイオン二次電池が実用化

されているが、より高い放電容量および原料の低価格、安定供給といった観点から $LiNiO_2$ が注目を浴びている。しかしながら、正極活物質として $LiNiO_2$ を使用し正極を作製する場合、その結着剤および導電材との混合物であるペーストのゲル化が問題となっていた。ペーストのゲル化とは粘度が増加することによりその流動性や均一性が失われた状態を指し、ゲル化が極度に進行した場合は集電体への塗工が不可能となる。たとえ軽度のゲル化であっても、それは作成した電極シートの抵抗値等に大きく関与し、その放電容量、電流密度依存性あるいは低温特性といった電池特性を低下させることになるため、ペーストのゲル化を防止することが、電極作成上解決すべき重大な課題となっていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる知見に基づきなされたものであって、その目的とするところは、ゲル化を起こしやすい活物質を用いた場合においても、良好な電極ペースト及びその製造方法を提供することにある。

20 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために以下の構成を有するものである。

【0006】「(1) 少なくとも電極活物質、結着剤を含み、かつ、有機酸および／または無機酸の中和塩を含むことを特徴とする電極。」

【0007】(2) 上記(1) 記載の電極を用いた非水電解液系二次電池。」

【0008】

【発明の実施の形態】例えば、活物質として $LiNiO_2$ を用い、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用いた場合、このペーストはゲル化しやすい。さらに、 $LiNiO_2$ を水に懸濁させた場合、それがかなり塩基性を示すことも確認しており、この事実がペーストのゲル化、すなわちポリフッ化ビニリデンの変成させると推測している。すなわちポリフッ化ビニリデンのようなフッ素系結着剤において、フッ素基に隣接するプロトンの酸性度はフッ素基の電子吸引性によりかなり高くなっており、そのため塩基性条件で容易にこのプロトンの脱離が進行する。プロトンの脱離した後の炭素上には陰イオンが生じることになり、これがフッ素基の脱離を促し、結果として結着剤分子の主鎖中に二重結合が生じることになる。このような主鎖の反応が塩基性の強い活物質表面で進行し、ポリマーのマクロ的性質である結着性や溶解性を変成させ、結果としてペーストのゲル化に至るものと推測している。

【0009】本発明者らは $LiNiO_2$ に限らず、水溶液もしくは水に懸濁させた状態でpH2以上の塩基性を発現する物質とフッ素系の結着剤を組み合わせるペーストを作成した場合、総じて上記のようなペーストのゲル化が起こることを確認している。

【0010】そこで、比較的塩基性の高い電極活物質と、塩基性条件下で容易に変成する結着剤を組み合わせる場合においても、良好なペーストを得る方法を鋭意研究した結果、本発明者らは、活物質、結着剤および導電材を溶媒中で混合する際、無機酸や、有機酸を添加することによって上記の課題を解決できることを見出した。本発明においては、有機酸としては、特に限定されることなく用いられるが、中でも、強力な電子吸引性の官能基を有する比較的酸性度の高い有機酸は、中和によって生成した塩が電極活物質の性能を低下させない点で好ましい。具体的には、ホスホン酸、スルホン酸、カルボン酸等の中で、 $\text{pH}3$ 以下の強酸が酸性度が高いという点で好ましく、トリフロロメタンスルホン酸、トリフロロメタンホスホン酸およびトリフロロ酢酸から選ばれる少なくとも1種を用いることが特に好ましい。

【0011】無機酸としても、限定されることなく用いられるが、有機酸と同様の理由から、比較的酸性度の高い無機酸は、中和によって生成した塩が電極活物質の性能を低下させない点で好ましい。具体的には、リン酸、硫酸、ホウ酸などの $\text{pH}3$ 以下の強酸が酸性度が高いという点で好ましい。

【0012】本発明の電極およびそれを用いた二次電池に用いられる電極活物質には、負極、正極ともに限定されるものではないが、本発明は塩基性の高い電極活物質を用いた際の電極ペーストのゲル化防止対策として特に有効なものである。

【0013】本発明に使用される負極活物質は、特に限定されるものではないが、炭素体が好適に用いられることが多い。本発明に用いられる炭素体としては、特に限定されるものではなく、一般に有機物を焼成したものや黒鉛などが用いられる。炭素体の形態としては、粉末状または繊維状の炭素体を粉末化したものが好ましく用いられる。粉末状の炭素としては、天然黒鉛、人造黒鉛、フリユードコークス、ギルソナイトコークスなどの球状コークス、メソカーボンマイクロビーズ、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリビニルアルコール、リグニン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、フルフリルアルコール、またはこれらの共重合体などの樹脂焼成体、石炭もしくは石油などのピッチ、セルロースの焼成体などが挙げられる。繊維状の炭素体としては、PANまたはその共重合体から得られるPAN系炭素繊維、石炭もしくは石油などのピッチから得られるピッチ系炭素繊維、セルロースから得られるセルロース系炭素繊維、低分子量有機物の気体から得られる気相成長炭素繊維などが挙げられるが、その他に、上述のポリビニルアルコール、リグニン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、フルフリルアルコールなどを焼成して得られる炭素繊維でも構わない。

【0014】これらの中で、炭素体が用いられる電極お

よび電池の特性に応じて、その特性を満たす炭素体が適宜選択される。上記炭素体の中で、アルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池の負極に使用する場合には、PAN系炭素体、ピッチ系炭素体、気相成長炭素体が好ましい。特に、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのドーピングが良好であるという点で、PAN系炭素体が好ましく用いられる。粉末状炭素体の粒径は、好ましくは $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ が用いられ、さらに好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。炭素繊維の直径は、それぞれの形態を採り易いように決められるべきであるが、好ましくは $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ が用いられ、さらに好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $3 \sim 15 \mu\text{m}$ である。また、異なった粒径の炭素繊維を数種類用いることも好ましいものである。炭素繊維の繊維長は、平均長さが 1m 以下、より好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $8 \sim 30 \mu\text{m}$ が用いられる。また、下限としては繊維直径に対する繊維長さの比率(アスペクト比)が1以上が好ましい。 1mm を越えると、スラリー化してシート状の電極を形成する場合に塗工性が悪くなり、また電極とした場合には正負極間の短絡が発生しやすくなる傾向がある。アスペクト比が1未満になると粉末化の際に、繊維方向に開裂して活性な炭素面が露出するため、サイクル特性が悪くなる傾向がある。繊維の平均長は、例えば、SEM等の顕微鏡観察によって、20個以上の炭素体の繊維方向の長さを測定することにより、求められる。炭素繊維を 1mm 以下に切断または粉碎するには、種々の微粉碎機を使用することができる。また、炭素体以外にも、例えば特開平7-235293に示されるような金属酸化物やボリアセンなどの化合物なども負極活物質として用いられる。

【0015】本発明による電池の負極には、集電効果を高めるために銅、ステンレスなどの金属を集電体として用いることが可能である。この金属集電体としては、箔状、繊維状、メッシュ状などくに限定されるものではないが、例えば、箔状の金属集電体を用いる場合、金属箔上にスラリーを塗布することによってシート状電極が作製される。シート状電極には集電効果をさらに高めるため、導電剤として、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラックを添加する。さらに、導電性向上を目的として炭素粉末、金属粉末などの導電性粉末を添加しても良い。

【0016】本発明に使用される正極活物質としては、人造あるいは天然の黒鉛粉末、フッ化カーボン、金属酸化物などの無機化合物、有機高分子化合物など、正極活物質として一般に用いられているものなどが好適に用いられる。この場合、金属酸化物などの無機化合物を正極として用いる場合は、カチオンのドーブと脱ドーブを利用して充放電反応が生じる。有機高分子化合物の際には、アニオンのドーブと脱ドーブにより充放電反応が生じる。このように、物質により様々な充放電反応様式を

採るものであり、これらは必要とされる電池の正極特性に応じて適宜選択されるものである。具体的には、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンなどの無機化合物、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの共役系高分子、ジスルフィド結合を有する架橋高分子、塩化チオニルなど、通常の二次電池において用いられる正極活物質を挙げることができる。これらの中で、リチウム塩を含む非水電解液を用いた二次電池の場合には、コバルト、マンガン、ニッケル、モリブデン、バナジウム、クロム、鉄、銅、チタンなどの遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンが好ましく用いられる。特に、 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1.0$)、 Li_xNiO_2 ($0 < x \leq 1.0$)、またはこれらの金属元素の一部をアルカリ土類金属元素および/または遷移金属元素で置換したリチウム複合酸化物や、 Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 1.0$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1.3$)などが好ましく用いられる。前述のように、本発明は LiNiO_2 系正極活物質に特に有効である。

【0017】本発明に用いられる正極には、負極同様に集電効果を高めるためにアルミニウム、ニッケル、ステンレス、チタンなどの金属を集電体として用いることが可能である。また、負極同様に導電剤として、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラックを添加する。さらに、導電性向上を目的として炭素粉末、金属粉末などの導電性粉末を添加しても良い。

【0018】本発明の電極の製造方法は特に限定されないが、例えば、電極活物質に対して0.01~2モル%に相当する有機酸および/または無機酸を有機溶媒に溶解させ、そこに電極活物質、結着剤、および必要であれば導電材を加え、ホモミキサー等の混合機を用いて十分に攪拌混合する事によって電極ペーストを作製する。このとき吸湿を防止するため攪拌混合は乾燥雰囲気で行うのが望ましい。

【0019】次に、上述の集電体上に該電極ペーストを塗布、乾燥し、プレス加工してシート状に成形する。ペースト化に用いる有機溶媒および固形分濃度は特に限定されないが、使用する結着材、塗布方法、乾燥条件などを考慮し、適宜定められるものである。また、該電極ペースト中には、塗布性向上のための界面活性剤、消泡剤、分散剤、紫外線吸収剤、保存安定性を向上するための安定剤など、各種添加剤を加えることができる。

【0020】ここで、各種有機酸および/または無機酸の添加量は、活物質あるいは酸の種類によって異なるが、好ましくは0.01~2モル%であり、より好ましくは0.01~0.5モル%である。ここで、有機酸および/または無機酸の添加量が0.01モル%より少ない場合は、ゲル化防止効果が充分でなく、1モル%を越えた場合は、中和により生成した塩が活物質へのイオンの吸蔵・放出を

阻害するため、十分な電極性能が得られなくなる傾向がある。有機酸および/または無機酸が電極中に多く残留すると、電極性能に悪影響する恐れがあるので、電極活物質の塩基性を中和するのに必要な量を越えないことが望ましい。また、添加した有機酸および/または無機酸と中和によって生成した塩の価数が同じ場合は、添加した有機酸および/または無機酸と生成した塩は等モルであり、添加した有機酸および/または無機酸が1価で生成した塩の価数が2価の場合は、生成した塩のモル数は添加した有機酸および/または無機酸の半分となる。

【0021】本発明に用いられるセパレータの材料としては、特に限定されるものではなく、以下に示すようなセパレータの一般的特性を満足するものが好ましく用いられる。即ち、セパレータに要求される一般的特性とは、①正・負極が物理的に接触しないよう分離する、②膜そのものは電気的絶縁性を有する、③電解液を保持した状態では電解質・イオン透過性が高く、電気抵抗が低い、④電解液に対して化学的に安定であると同時に、電気化学的にも安定である、⑤電解液に対して濡れやすく、電解液の保持性がよいこと、⑥電極を電池缶内に効率的に充填できるように、膜厚が薄くできる、⑦電池組立時・使用時に必要とされる機械的強度を有する、などである。具体的には、熱可塑性樹脂として、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、エチレンビニレンアセテート(EVA)、N-置換マレイミド樹脂、ポリ4-メチルペンテン-1、などのポリオレフィン系、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリスチレン、ポリビニルカルバゾール、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、PVDFと六フッ化プロピレンの共重合体、ポリ塩化ビニル(PVC)、などのハロゲン含有系、リグニン、カルボキシセルロース(CMC)などのセルロース類、ポリビニルアルコール(PVA)などの水溶性高分子系、ポリイミド、ポリアミドなどのアミド、イミド系、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリアクリル酸エステルおよびその共重合体などのアクリル系、ポリカプロラクタム、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレブチレンテレフタレートなどのエステル系、その他ポリスルホン、ポリエステルスルホン、ポリカーボネート、ポリアリレート、変性ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルエーテルケトン、シリコン樹脂、ポリアセタールなどが用いられる。また、熱硬化性樹脂としては、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂などが用いられる。さらに、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の混合物、2種類以上の熱可塑性樹脂、および2種類以上の熱硬化性樹脂なども用いられる。セパレータの膜厚は、電池の内部抵抗を下げるために200 μm 以下であることが好ましく、さらに好ましくは50 μm 以下、特に好ましくは25 μm 以下である。本発明による電池の電解液としては、特に限定されることなく用いられ、例えば酸あるいはアルカリ水溶液、または非水溶媒などが挙げ

られる。この中で、上述のアルカリ金属塩を含む非水電解液からなる二次電池の電解液としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、γ-ブチロラクトン（BL）、N-メチルピロリドン（NMP）、アセトニトリル（AN）、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン（THF）、1,3-ジオキサラン、ギ酸メチル、スルホラン、オキサゾリドン、塩化チオニル、1,2-ジメトキシエタン（DME）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチレンカーボネート（DEC）、ジメチルイミダゾリジノン等や、これらの誘導体や2種以上の混合物などが好ましく用いられる。

【0022】電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にリチウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩などが好ましく用いられる。本発明の電極は、電池用電極として広く用いられるが、電池とする場合の一態様を以下に示す。まず、本発明の電極にリードを取り付け、正・負極をセパレータを介してスパイラル状巻き込み、該捲回電極体の上下両端面に絶縁板を配置した後、電池缶に挿入し、正極リードを電池蓋に、負極リードを電池缶に溶接する。そして、該電池缶に、非水雰囲気中で電解液を注入し、封口材で表面を塗布した絶縁封口ガスケットを介して電池缶をかしめることによって、電池内に気密性を保持させ円筒型非水電解液系二次電池組み立てる。

【0023】本発明による二次電池の用途としては、軽量かつ高容量で高エネルギー密度の特徴を利用して、ビデオカメラ、パソコン、ワープロ、ラジカセ、携帯電話、ハンディターミナル、CDプレーヤー、MDプレーヤー、電気髭剃り、液晶テレビ、玩具などの携帯用小型電子機器、電気自動車等などの携帯用小型電子機器に広く利用可能である。

【0024】

【実施例】本発明の具体的実施態様を以下に実施例をもって述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0025】実施例1

電極活物質としての LiNiO_2 に対して0.05モル%に相当するリン酸をN-メチルピロリドンに溶解させ、そこに LiNiO_2 、導電材としてのアセチレンブラック（“デンカブラック”、電気化学（株）製）および結着材としてのポリフッ化ビニリデン（PVDF：呉羽化学（株）製KFポリマー#1100）を重量比91：3：6の比率で加え、乾燥空気中でホモキサーにより十分に攪拌混合することにより正極用ペーストを得た。

【0026】このペーストを厚さ20 μm のアルミ箔上に塗布し、乾燥器内90℃で乾燥後、裏面にも塗布、乾燥して両面に電極を形成した後、プレスして厚さ200

μm 、極材塗布部の幅10mm、長さ20mmの電極を作製した。

【0027】次に、このようにして作製した電極の放電容量の評価を行った。電解液は1MLiBF₄を含むプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート（各々体積比で1：1）で、対極および参照極には金属リチウム箔を用い、3極式セルで評価した。活物質当たりの電流密度は30mA/gの定電流で、4.2V(vs.Li⁺/Li)まで充電した。充電後に、充電と同じ電流密度で3.0V(vs.Li⁺/Li)まで放電した。電極の容量は活物質1gあたりの容量に換算した。

【0028】実施例2

添加する酸としてリン酸の代わりに硫酸を用いたこと以外は実施例1と同様にして電極を作成し、同様に評価した。

【0029】実施例3

添加する酸としてリン酸の代わりにトリフロロメタンホスホン酸を用い、 LiNiO_2 に対して0.1モル%添加したこと以外は実施例1と同様にして電極を作成し、同様に評価した。

【0030】実施例4

添加する酸としてリン酸の代わりにトリフロロメタンスルホン酸を用い、 LiNiO_2 に対して0.1モル%添加したこと以外は実施例1と同様にして電極を作成し、同様に評価した。

【0031】実施例5

添加する酸としてリン酸の代わりにトリフロロ酢酸を用い、 LiNiO_2 に対して0.1モル%添加したこと以外は実施例1と同様にして電極を作成し、同様に評価した。

【0032】実施例6

添加する酸としてリン酸の代わりにホウ酸を用いたこと以外は実施例1と同様にして電極を作成し、同様に評価した。

【0033】実施例7

添加する酸としてリン酸の代わりに酢酸を用いたこと以外は実施例1と同様にして電極を作成し、同様に評価した。

【0034】比較例1

酸を添加しなかったこと以外は実施例1と同様の操作を行ったが、ペースト混練開始から約10分でゲル化し、集電体への塗工は不可能であった。

【0035】以上の実施例および比較例の評価結果を表1にまとめた。

【0036】実施例1～7と比較例1の比較から酸を添加した正極ペーストは良好な塗工性を有しており、中でもトリフロロメタンホスホン酸あるいはトリフロロメタンスルホン酸を添加した電極がより良好な性能を有していることがわかる。

【0037】実施例8

実施例3と同様にして LiNiO_2 正極ペーストを、厚さ $16\mu\text{m}$ のアルミ箔上の片面に、電極部の幅 8cm 、長さ 60cm 、単位面積当たりの正極活物質重量が $200\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布し、 100°C で15分乾燥後、もう一方の面にも塗布し、 100°C で30分乾燥し、さらに 180°C で15分乾燥して LiNiO_2 使用シート状電極を作製した。このシート状電極を、線圧約 $100\text{kg}/\text{cm}$ でローラープレスしてアルミ集電体に圧着した後、幅 54mm に長さ 465mm にスリットし、総厚み $190\mu\text{m}$ の正極を得た。

【0038】負極活物質として短繊維状炭素繊維（“トレカ”ミルドファイバー：MLD-30、東レ（株）製）を85重量%、PVDF（前述）を10重量%、アセチレンブラック（前述）を5重量%量りとり、約1.4倍のNMPを加え、混練して負極用ペーストにした。

【0039】このペーストを、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔上の片面に、電極部の幅 8cm 、長さ 60cm 塗布し、 100°C で15分乾燥後、もう一方の面には若干目付量（単位面積当たりの活物質重量）を減少して塗布し、 100°C で30分乾燥し、さらに 200°C で15分、窒素気流中で乾燥し短繊維状炭素繊維使用シート状電極を作製した。このシート状電極を幅 65mm にスリットし、線圧約 $100\text{kg}/\text{cm}$ でローラープレスして銅箔集電体に圧着した後、幅 56mm に長さ 500mm にスリットし、厚み $200\mu\text{m}$ の負極を得た。

【0040】次に、上述の正・負極を用いて、以下に示した方法で二次電池を作製した。本発明の非水電解液系二次電池の概略縦断面図を図1に示す。該電池は、上記で得られた負極1と正極2を巻き込み、その上下に絶縁体4を設置した状態で電池缶5に収納してなるものである。電池缶5には電池蓋7が封口ガasket 6を介してかしめることによって取り付けられ、それぞれ負極リード11、正極リード12を介して負極1と正極2と電気的に接続され、電池として機能するように構成されている。

【0041】そして、上記電池では、正極リード12は、

電流遮断弁8に溶接されて取り付けられ、この電流遮断弁8を介して電池蓋7との電気的絶縁が図られている。この電流遮断弁8は、電池内圧が上昇するとそれに伴って、押し上げられて変形するようになっており、上記正極リード12は、この電流遮断弁8の変形によって、電流遮断弁8と溶接された部分を残して切断されるようになっている。

【0042】この様な非水電解液系二次電池を以下のよう¹⁰に作製した。負極1、正極2の集電体部分に、あらかじめ、ニッケル製負極リード11、アルミニウム製正極リード12を溶接した。負極1と正極2をセパレータ3を介して積層しながらスパイラル状に巻き込み、外径約 17mm のスパイラル状巻き込み電極を得た。

【0043】この様に作製したスパイラル状巻き込み電極の上下両端面に絶縁板4を配置した後、電池缶5に挿入し、正極リード12を電池蓋に、負極リード11を電池缶5に溶接した。この電池缶5に、アルゴン雰囲気¹⁰のグローブボックス内で電解液を注入した。

【0044】アスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガasket 6を介して電池缶5をかしめることによって電池蓋7を固定し、電池内に気密性を保持させ 18650 サイズの円筒型非水電解液系二次電池を組み立てた。

【0045】この電池を、充電終止電圧 4.2V 、充電電流 1A の条件で3時間定電流/定電圧充電を行った後、放電終止電圧 3.0V 、放電電流 0.2A の条件で定電流放電して初期容量を求めた。

【0046】実施例9

トリフロロメタンホスホン酸の代わりに酢酸を正極に添加した以外は、実施例8と同様の方法で円筒型非水電解液系二次電池を組み立てた。この電池のこの電池の初期容量を求めた。

【0047】以上の実施例および比較例の評価結果を表1にまとめた。

【0048】

【表1】

	ペーストの状態	放電容量 (mAh)
実施例 1	良	152
実施例 2	良	144
実施例 3	良	175
実施例 4	良	180
実施例 5	良	163
実施例 6	良	142
実施例 7	良	115
比較例 1	ゲル化	測定不能
実施例 8	良	1550
実施例 9	良	1100

実施例1～9と比較例1の比較から有機酸または無機酸を添加した正極ペーストは良好な塗工性を有しており、中でもトリフロロメタンホスホン酸あるいはトリフロロメタンスルホン酸を添加した電極がより良好な性能を有していることがわかる。

【0049】

【発明の効果】本発明により、ゲル化が防止された、安定な電極およびそれを用いた二次電池を提供することが

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明二次電池の一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1・・・負極
- 2・・・正極
- 3・・・セパレータ
- 4・・・絶縁板
- 5・・・電池缶
- 6・・・封口ガスケット
- 7・・・電池蓋
- 8・・・電流遮断弁
- 9・・・負極集電体
- 10・・・正極集電体
- 11・・・負極リード
- 12・・・正極リード

【図1】

